

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-289691

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成2年(1990)11月29日

C 10 M 159/12  
//C 10 M 159/12  
133:56  
137:04  
125:14)  
C 10 N 20:02  
40:04

8217-4H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭発明の名称 予備調整した変速装置液及びその製造法

⑰特 願 平2-37512

⑱出 願 平2(1990)2月20日

優先権主張 ⑲1989年2月21日⑳米国(US)㉑313021

⑳発 明 者 アンドルー・ジョー アメリカ合衆国ミズーリ州63011マンチエスター・ラスチ  
ジ・バベイ ツクマナーサークル 897

㉒出 願 人 エチル・ベトロリア アメリカ合衆国ミズーリ州63102-1886 セントルイス・  
ム・アディティブズ・ サウスフォースストリート 20  
インコーポレーテッド

㉓代 理 人 弁理士 小田島 平吉

## 明 細 書

## 1 【発明の名称】

予備調整した変速装置液及びその製造法

## 2 【特許請求の範囲】

1. A. (i) 鎖が700～5000の範囲の数平均分子量を有する長鎖の脂肪族サクシンイミド又はサクシンアミド分散剤及び燐酸エステルの混合物を、エステル1重量部当り分散剤2～200重量部の割合で、エステル1重量部当り水少くとも約0.01重量%の存在下に50～150℃の範囲の温度で燐酸エステルを部分的に加水分解するのに十分な時間加熱し、そして(ii)混合物から水及びアルコールを除去することによつて予混合物を生成せしめ、及び

B. この予混合物を主割合の油と混合して、6.5～8.5cSt(100℃)の粘度を有する混合潤滑油を製造する、  
ことを含んでなる予備調整した自動車の変速装置液の製造法。

2. 特許請求の範囲第1項記載の方法により製

造される混合された潤滑油。

3. 特許請求の範囲第1項記載の方法の工程Aによつて製造される予混合物。

## 3 【発明の詳細な説明】

本発明は一般に機能的液体の製造に関し、そして更に特に減ぜられた試運転(break-in)期間を有する燐酸エステル耐摩耗性剤含有の自動車の変速装置液(ATF)の製造法に関する。

要するに本発明によれば、アルケニルサクシンイミド又はサクシンアミド分散剤を燐酸エステル及び水と共に加熱して該エステルを部分的に加水分解することによつて製造される予混合物を用い、次いでこの予混合物及び他の添加剤を基油と混合することによつて予備調整された自動車の変速装置液が製造される。

燐酸のエステルは、耐摩耗性を付与するために潤滑剤に使用される。今回機能的液体の用途、例えばエステルをアルケニルサクシンイミド-サクシンアミド型の無灰分散剤を含む油混合物を用いる場合の自動車の変速装置液(ATF)におい

て、該液体はそれが安定な動的及び静的トルク特性を与える前に長期の試運転期間を経ねばならないということが発見された。

今回 A T F の試運転期間は、燐酸エステル及びアルケニルサクシンイミド又はサクシンアミド無灰分散剤を予混合し、そしてこの混合物を水の存在下に加熱してエステルを部分的に加水分解することによつてかなり減じうることが発見された。

本発明によれば、

A. (i) 鎖が 700 ~ 5000 の範囲の数平均分子量を有する長鎖の脂肪族サクシンイミド又はサクシンアミド分散剤及び燐酸エステルの混合物を、エステル 1 重量部当り分散剤 2 ~ 200 重量部の割合で、エステル 1 重量部当り水少くとも約 0.01 重量% の存在下に 50 ~ 150 °C の範囲の温度で燐酸エステルを部分的に加水分解するのに十分な時間加熱し、そして (ii) 混合物から水及びアルコールを除去することによつて予混合物を生成せしめ、及び

B. この予混合物を主割合の油と混合して、6 .

ンジルホスファイト、フェニルネオペンチルホスファイトなどを含む。

本発明に従つて使用しうるホスホネートエステルは、式  $R-PO(OR)_2$  (但し R 基は普通炭素数 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 の同一の又は異なるヒドロカルビル基) で表わすことのできるヒドロカルビルホスホン酸のジヒドロカルビルエステルである。この種の化合物の例は、ジメチルオクタデカンホスホネート、ジメチルオクタデセンホスホネート、ジエチルドデカンホスホネート、ジブチルテトラデカンホスホネート、ジオクチルブタンホスホネート、ジヘキシルベンゼンホスホネート、ジフェニル 2-エチルヘキサンホスホネート、ジアリルシクロヘキサンホスホネートなどを含む。

ジチオ燐酸のアルキルエステルのような燐エステルの硫黄誘導体も使用することができる。

上述の種類のエステル及びその製造法は技術的に良く知られている。

本発明の方法は長鎖ヒドロカルビル基の数平均

5 ~ 8.5 cSt (100 °C) の粘度を有する混合潤滑油を製造する、

ことを含んでなる予備調整した自動車の変速装置液の製造法が提供される。

更に本発明の方法を用いることにより製造される予混合物及び潤滑剤も提供される。

本発明の方法で用いる燐酸エステルは、ジヒドロカルビルホスファイト及びホスホネートエステルの双方を含むことができる。

本発明の方法で有用なジヒドロカルビルホスファイトはジアルキルホスファイト、ジシクロアルキルホスファイト、ジアリールホスファイト、ジアルキルホスファイト、モノアルキルモノアリールホスファイトなどを含む。但しこのエステル部分は炭素数 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 の炭化水素基に由来するものである。この種の化合物の例はジメチルホスファイト、ジエチルホスファイト、ジブチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジシクロヘキシルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジアリルホスファイト、ジベ

分子量が 700 ~ 5000、好ましくは 900 ~ 2100 の範囲内にある長鎖脂肪族サクシンイミド又はサクシンアミド分散剤のいずれかを利用することができる。そのような化合物の性質及び製造法は同業者にとつて十分公知である。参照、例えば米国特許第 3,087,936 号、第 3,178,892 号、第 3,202,678 号、第 3,219,666 号、第 3,272,746 号、第 3,254,025 号、第 3,338,832 号、及び第 4,388,201 号。好適なサクシンイミドはアルキレンポリアミンのアルキル又はアルケニルサクシンイミド、特にアルキル又はアルケニル基が 900 ~ 1800 の数平均分子量を有するトリエチレンテトラミン及び／又はテトラエチレンペンタミンを含む混合物である。

一般に燐エステル 1 重量部当り 2 ~ 200 重量部の分散剤が用いられる。

工程中に使用する又は生成する水は留去されるから、最初の混合物に添加しうる水の最大量は厳密でない。しかしながら本発明の特徴は、用いる

水の量が非常に少量であつてよく且つサクシンイミドが燐エステルの部分的加水分解を開始するのに十分であるが、添加水を用いる場合より反応時間が長い程度の水分を含有するという事実である。斯くして留去される水の量も最小に保つことができ、従つて工程のエネルギー必要量も最小に維持しうる。

添加水を用いる場合、最初の混合物は燐エステルの重量部当たり少くとも約0.01重量部、好ましくは約0.1重量部の水を含有するであろう。

部分的に加水分解された燐エステルは予混合物の製造中、サクシンイミド及び／又はサクシンアミド分散剤のアミン部分と反応すると思われる。

有利には、それが部分的な加水分解及び燐エステルの分散剤との反応を妨害しない限り、ATF又は他の機能性液体の製造に有用であるような他の添加剤、特にホウ素化剤、ベンゾトリアゾール、芳香族シール膨潤剤、及びアルコキシル化アミンの1つ又はそれ以上を予混合物に添加することができる。

アルキル又はアルケニル基であるN,N-ビス(ヒドロキシアルキル)-N-脂肪族アミンである。N,N-ビス(ヒドロキシエチル)-N-タロウアミン特に好適である。

ベンゾトリアゾール例えばトルトリアゾールは予混合物に添加でき、またシール膨潤剤として芳香族炭化水素例えばナフタレン及びアルキル化ナフタレン特にメチルナフタレンと混合しうる。

適当なトリアゾールはベンゾトリアゾール及び好ましくは炭素数1~10、最も好ましくは炭素数1のアルキル基1又は2を有するアルキル置換ベンゾトリアゾールを含む。ベンゾトリアゾールはシャーウィーン・ウィリアムズ・ケミカル社(Sherwin-Williams Chemical Co.)からコブラテック(Cobratec)99の商品名で入手できる。特に適当なアルキル置換ベンゾトリアゾールはシャーウィーン・ウィリアムズ・ケミカルからコブラテックT-100として入手しうるトリルトリアゾールである。

種々の成分の割合は変えることができるが、そ

ホウ素化剤は好ましくはホウ素のオキシ酸のエステル例えばホウ酸エステル、ピロホウ酸エステル、メタホウ酸エステルなど及び最も好ましくはホウ酸から選択される。これは調和しうる添加剤濃厚物を生成するばかりでなく、長鎖サクシンイミドはこの工程でホウ素化される。ホウ素化工程においてホウ酸又はホウ素のオキシ酸の部分エステルを、最初に系に添加されたいずれかの水と一緒に用いる場合に生成する水は留去される。ホウ酸以外に特別なホウ素化剤の例はホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリペンジル、ホウ酸ジメチル、ホウ酸モノブチル、ホウ酸モノフェニルなど、並びにメタホウ酸、ピロホウ酸の同様のエステルを含む。

本発明の実施において使用しうるアルコキシル化アミンは好ましくはエトキシル化又はプロポキシル化された1級脂肪族アミンである。斯くして得られる生成物は、脂肪族基が好ましくは炭素数10~22、最も好ましくは炭素数16~18の

れらは一般に重量部で表わして次の範囲にあるであろう：

長鎖サクシンイミド：0.1~10；好ましくは2.5~3.5；

燐エステル：0.05~1.0；好ましくは0.1~0.3；

水：0.01~0.1；好ましくは0.01~0.03；

ホウ素化剤(随意)：0.01~0.3；好ましくは0.05~0.15；

ベンゾトリアゾール(随意)：0.01~0.1；好ましくは0.03~0.05；

アルコキシル化アミン(随意)：0.01~1；好ましくは0.1~0.2；

芳香族シール膨潤剤(随意)：0.05~2.0；好ましくは0.2~0.6。

所望により少量(例えばサクシンイミド及び／又はサクシンアミド成分の重量部当たり約1部まで)の希釈油を加熱される混合物中に含ませることができる。

予混合物は、成分を適当な容器中で混合し且つ普通少くとも約50℃、一般に80～150℃(好適には100～120℃)の範囲の温度に十分な時間の0.5～3.0時間攪拌しながら加熱して脂肪酸エステルを部分的に加水分解することによつて製造される。加水分解に由来する揮発性反応生成物、主に水及び低沸点アルコールは反応混合物から留去される。次いで得られた予混合物をいずれの補充添加剤及び主割合(普通全組成物の85～95重量%)の必要とされる基油と一緒に混合潤滑油を製造する。

加熱及び蒸留工程が別々に行なう必要のないことは理解されよう。その代りに、水を留去しつつ所望の成分の混合物を加熱することができる。与えられた成分混合物に関して用いるのに最適な条件は、数回のパイロット実験を行なうという簡単な実験で容易に確かめられる。全操作が加熱、攪拌及び蒸留手段を備えた同一の容器中で行ないうることは特筆されるであろう。水は他の(高沸点)物質を加熱容器中に残しつつ水蒸気として沸とう

アルキルベンゼンスルホン酸又はフェノールの塩及び(8)流動点降下剤を含む。

予混合物及びたの添加剤は、特に少量の加工油を含め、普通に混合されて濃厚物を生成する。次いでこれを潤滑基油と混合して最終的な流体を製造する。この最終の変速装置液はその用途に適当な粘度を有するように配合されるが、これは100℃の6.5～8.5 cSt(好適には6.5～7.5)及び-40℃の最大粘度約50000センチポイズの範囲である。

次の実施例は本発明の実施及び利点を更に例示する。これらの実施例に用いる長鎖サクシンイミド分散剤はアルキレンポリアミンの商業的混合物に由来するモノアルケニルサクシンイミドであつた。このサクシンイミドは、無水マレイン酸及び数平均分子量約980のポリイソブチレンの凡そ等モルの混合物を反応させ、次いでこの混合物を、用いるポリイソブチレン1モル当り約0.5モルのアミンを用いてトリエチレン・テトラミン及びテトラエチレンペンタミンに富むアルキレンポリア

ミンの混合物と反応させることによつて製造した。この一般的な種類の、但し第2工程における化学量論比が異なる生成物は例えば米国特許第3,202,678号に記述されている。

自動車の変速装置液に用いるのに適当な基油は技術的に公知であり、100℃で3.5～4.5 cSt、好ましくは3.8～4.4 cStの粘度を有する精製鉱油及び合成油例えば液体の2-オレフィン重合体、例えば100℃中性油又は80～120℃中性油の混合圧を含む。

他の典型的なATF添加剤は(1)金属保護剤例えばチアジアゾール誘導体、(2)摩擦改変剤及び耐摩耗剤例えば硫化された脂肪酸エステル、長鎖アミド及び長鎖アミン、(3)酸化防止剤例えばジアルキルジフェニルアミン、立体障害されたフェノール例えばビス-*o*-*t*-ブチルフェノール及び硫黄橋のフェノール誘導体、(4)シール膨潤剤例えば芳香族炭化水素及び芳香族スルホン、(5)消泡剤例えばポリジメチルシリコン及び/又はポリエチレン-オクタールアクリレート、(6)粘度指数改良剤例えばポリメタクリレート又はエチレン-プロピレン共重合体、(7)洗浄剤例えば中性の及び過塩基性の

ミンの混合物と反応させることによつて製造した。この一般的な種類の、但し第2工程における化学量論比が異なる生成物は例えば米国特許第3,202,678号に記述されている。

#### 実施例1

加熱及び攪拌手段を備えた反応容器中に、長鎖サクシンイミド分散剤9894g、ジブチルホスファイト1008.8g、水116.4g及び更にトリトリアゾール135.8g、ホウ酸388g及び混合芳香族炭化水素、主にメチルナフタレン1940gを仕込んだ。この混合物を約100℃に約3時間加熱し、そして水及びホスファイトエステルの部分的に加水分解で生成するブタノールを含む揮発性物質を真空(40 mmHg)下での蒸留によつて除去した。留出物は393gであり、容量でブタノール約290 ml、未同定の乳化液10 ml及び水135 mlを含有した。

完全に混合した変速装置液は、エクソン(Exxon) 1365基油約56835g部分(全液体の約90.2重量%)中予混合物約2088g部分(全

液体の約3.3重量%)を用いることによつて製造される。この残りの6.5重量%は、シリコン消泡剤0.06%、芳香族シール膨潤剤0.5%、プロセス油0.73%、アクリレートVI改良剤3.4%、硫化脂肪耐摩耗剤0.8%、チアジアゾール金属不活性化剤0.04%、アルコキシ化アミン0.16%、アリアルアミン酸化防止剤0.28%、イミド摩擦降下剤0.2%、赤色染料0.02%、流動点降下剤0.15%、洗浄剤0.05%、表面活性剤0.05%及びアクリレート消泡剤0.03%を含む上述した如き他の添加物であつた。

混合した液体の一部分を、ゼネラル・モーターズ(General Motors)の標準高エネルギー摩擦特性及び耐久性試験法(HEFCAD)に従つて試験した。動的及び静的トルク(ST)値の経時変化を、ニュートン・メートル単位で第1表に示す。

特性の比較に相当である完全に配合した液体は、サクシンイミド11200g、水105g、トリトリアゾール140g、混合芳香族炭化水素1750g及びホウ酸350gを、即ちいずれのジブチルホスファイトも用いずに加熱することによつて製造した予混合物3.8重量%を用いて製造した。次いでエクソン1365基油90.7重量%と混合した加水分解してないジブチルホスファイト0.26重量%及び予混合物を他の添加剤と共に完全に混合した変速装置液を製造した。この対照液に対するHEFCADの結果を第1表に示す。このトルクのデータから、液体が即ち比較的一定の静的及び動的トルク値を達成する試運転は燐エステルが予混合物に添加されていない液体の典型であることがわかつた約8時間かかることが理解できる。この長い試運転は、全添加物混合物を基油と混合する前に100℃に2時間加熱しても減ぜられなかつた。従つて本発明の利点を達成するためには、予混合物中においてホスファイトを分散剤の存在下に加熱することが必須である。

第1表

時間(時)	実施例1		対照例	
	S T	D T	S T	D T
0	109	117	133	121
1/2	113	123	138	130
1	116	130	130	129
1½	116	133	128	128
2	117	135	128	128
3	117	135	130	128
4	117	135	129	129
5	117	135	130	133
6	118	135	134	137
8	119	134	139	141
10	119	134	139	142
16	120	136	141	142
20	121	137	141	142

このトルクのデータから、実施例1の混合物は約2時間後に試運転を達成した、即ちトルク値が経時的に比較的一定になつたことが理解できる。

実施例1の液体に正確に同一でなくて、試運転

実施例2

部分的に加水分解したジブチルホスファイトを含有する予混合物は、反応容器に、サクシンイミド分散剤255g、ホウ酸結晶10g、トリトリアゾール3.5g、ジブチルホスファイト25g及びN,N-ビス(ヒドロキシエチル)-N-テロウアミン[エソミーン(ETHOMEEN)T-12]16gを仕込むことによつて製造した。この混合物を、ホウ酸がすべて混合物中に溶解する100℃において3時間加熱した。次いで高々水銀40mmの真空を適用して、水及び反応中に生成するブチルアルコールを留去した。温度を徐々に110℃まで上昇させて、最後の量の留出物を留去した。反応容器中に残る所望の反応混合物は、室温までの冷却後に均一なままであつた。

上述の生成物混合物は、試運転期間の減じた濃厚物及び完全に配合した変速装置液を製造するのに有用である。

発明の特徴及び態様は以下の通りである：

1. A. (i) 鋼が700~5000の範囲の数平

均分子量を有する長鎖の脂肪族サクシンイミド又はサクシンアミド分散剤及び燐酸エステルの混合物を、エステル1重量部当り分散剤2～200重量部の割合で、エステル1重量部当り水少くとも約0.01重量%の存在下に50～150℃の範囲の温度で燐酸エステルを部分的に加水分解するのに十分な時間加熱し、そして(6)混合物から水及びアルコールを除去することによつて予混合物を生成せしめ、及び

B. この予混合物を主割合の油と混合して、6.5～8.5 cSt(100℃)の粘度を有する混合潤滑油を製造する、  
ことを含んでなる予備調整した自動車の変速装置液の製造法。

2. 燐酸エステルがジヒドロカルビルホスファイト又はホスホネートであり、分散剤が、アルキル又はアルケニル基が900～2100の数平均分子量を有するアルキレンポリアミンのアルキル又はアルケニルサクシンイミドであり、加熱を100～120℃の温度で0.5～3.0時間行な

8. 潤滑剤が6.5～7.5 cSt(100℃)の粘度を有する上記1～7のいずれかの方法。

9. 上記1～8のいずれかによつて製造した混合潤滑油。

10. 上記1の方法の工程Aで製造した予混合物。

い、及び最初の混合物が燐酸エステル1重量部当り0.01～0.1重量部の水を含む上記1の方法。

3. 燐酸エステルがジヒドロカルビルホスファイトであり、加熱を、ジヒドロカルビルホスファイト1重量部当り水0.01～0.1重量部の初期存在下に100～120℃の温度で0.5～3.0時間行ない、そしてサクシンイミドが主にトリエチレンテトラミン及びテトラエチレンペンタミンからなる混合物のアルキル又はアルケニルサクシンイミドである上記1又は2の方法。

4. 燐酸エステルが、各アルキル基が炭素数1～30を有するジアルキルホスファイトである上記1～3のいずれかの方法。

5. 各アルキル基が炭素数1～10を有する上記4の方法。

6. ジアルキルホスファイトがジブチルホスファイトである上記5の方法。

7. 油が100℃で3.8～4.4の粘度を有する上記1～6のいずれかの方法。

特許出願人 エテル・ペトロリアム・アディティブズ・インコーポレーテッド

代理人 弁理士 小田島 平 吉

